

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019769

International filing date: 24 December 2004 (24.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-435464
Filing date: 26 December 2003 (26.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 17 February 2005 (17.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

24.12.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 2 6 日
Date of Application:

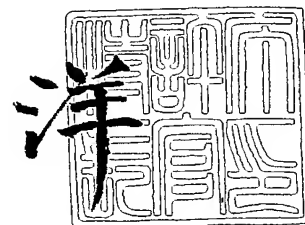
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 3 5 4 6 4
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 4 3 5 4 6 4]

出 願 人 株 式 会 社 カ ネ カ
Applicant(s):

2 0 0 5 年 2 月 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 0 6 8 0 6

【書類名】 特許願
【整理番号】 JP-14375
【提出日】 平成15年12月26日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 D01F 6/18
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県神戸市西区丸塚 1 - 2 5 - 5 5 - 2 0 1
 【氏名】 川村 光平
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県高砂市高砂町沖浜町 2 - 6 3
 【氏名】 西田 宗平
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県高砂市米田町塩市 1 3 4 - 1 0
 【氏名】 戎 敏明
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県神戸市北区中里町 2 - 2 3 - 9
 【氏名】 三歩一 真彦
【特許出願人】
 【識別番号】 000000941
 【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100065226
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 朝日奈 宗太
 【電話番号】 06-6943-8922
【選任した代理人】
 【識別番号】 100098257
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 佐木 啓二
【選任した代理人】
 【識別番号】 100117112
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 秋山 文男
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 001627
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0102675

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

アクリロニトリル 80～97 重量%、スルホン酸基含有モノマー 0～2 重量%およびこれらと共重合可能なモノマー 3～20 重量%からなる重合体 (A) 50～99 重量部、ならびにアクリロニトリル 0～89 重量%、スルホン酸基含有モノマー 1～40 重量%およびこれらと共重合可能なモノマー 10～99 重量%からなる重合体 (B) 1～50 重量部からなり、該重合体 (A) と該重合体 (B) の合計量が 100 重量部である染色可能なアクリル系収縮繊維。

【請求項 2】

重合体 (A) および重合体 (B) におけるスルホン酸基含有モノマーの合計含有量が、重合体 (A) および重合体 (B) のモノマー合計量の 0.1～10 重量%である請求項 1 記載のアクリル系収縮繊維。

【請求項 3】

アクリロニトリル 80～97 重量%を含む重合体からなり、80℃未満の染色における相対飽和値が 0.2 以上であるアクリル系収縮繊維。

【請求項 4】

80℃未満で染色後、130℃、5 分間の乾熱処理による収縮率が 20% 以上である請求項 1、2 または 3 記載のアクリル系収縮繊維。

【書類名】明細書

【発明の名称】アクリル系収縮繊維

【技術分野】

【0001】

本発明は低温で染色可能なアクリル系収縮繊維に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、アクリル系繊維は、獣毛様風合いを有し、その特徴から玩具、衣料等の立毛商品に用いられている。なかでも、立毛感、天然調の外観を持たせるために、外観上ダウンヘア部を収縮繊維、ガードヘア部を非収縮繊維で構成する例が多い。

【0003】

パイル布帛には、外観特性が要求されるため、収縮繊維にも様々な色相が求められるが、収縮繊維は紡糸工程で着色して製造される限られた色相のものしか存在しない。

【0004】

これまでに、アクリロニトリル80重量%以上とスルホン酸基含有モノマー0.5~5重量%およびビニル系モノマー5~15重量%の重合体からなり、湿式紡糸の際、紡糸延伸4~10倍の後乾燥時に30%以上収縮させ、さらに1.2~2.0倍乾熱延伸することや(特許文献1参照)、また、アクリロニトリル90~95重量%、スルホン酸含有ビニルモノマー0~0.5重量%および他のビニルモノマー10~4.5重量%の重合体からなり、2~6倍紡糸延伸し乾燥した後、加圧水蒸気中で30%以上緩和させ、さらに1.6~2.2倍乾熱延伸すること(特許文献2参照)等により高収縮のアクリル系合成繊維が得られることが開示されている。本発明者らの知見では、これらの収縮繊維は80℃以上の染色では染色時に収縮してしまい、パイル加工時のパイル裏面に塗布した接着剤を乾燥させると共に収縮率差による段差を発現させるテンター工程の熱では収縮不充分となり、段差が発現しない。また、80℃未満の染色では十分な染色性が得られず、したがって、染色性と染色後の収縮を両立できる条件が存在しないものであった。

【0005】

また、さらに、織度が0.01~0.5 d t e x の極細アクリル繊維において、p-スチレンスルホン酸(Na)や2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(Na)およびメタリルオキシベンゼンスルホン酸(Na)等のスルホン酸基含有モノマーを0.4~1.4モル%共重合することにより低温での染色性が改良されることが開示されている(特許文献3、特許文献4および特許文献5参照)。しかしながら、これらの方法では織度が太い場合には十分な低温染色性を得るのは困難であった。

【0006】

これらの問題は依然として解決されておらず、染色後においても高収縮率を有する染色可能なアクリル系収縮繊維は未だ得られていない。

【0007】

【特許文献1】特開平4-119114号公報

【特許文献2】特開2003-268623号公報

【特許文献3】特開平8-325833号公報

【特許文献4】特開平8-325834号公報

【特許文献5】特開平8-325835号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記の従来技術の問題を解消し、低温で染色可能であり、染色後においても高収縮率を有するアクリル系収縮繊維を得ることにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

前記課題を解決するために検討した結果、2種のアクリル系重合体を混合してなる原液

を紡糸することで低温で染色ができ、高い染色後収縮率を有するアクリル系収縮繊維を見出した。

【0010】

すなわち、本発明は、アクリロニトリル80～97重量%、スルホン酸基含有モノマー0～2重量%およびこれらと共重合可能なモノマー3～20重量%からなる重合体(A)50～99重量部、ならびにアクリロニトリル0～89重量%、スルホン酸基含有モノマー1～40重量%およびこれらと共重合可能なモノマー10～99重量%からなる重合体(B)1～50重量部からなり、該重合体(A)と該重合体(B)の合計量が100重量部である染色可能なアクリル系収縮繊維に関する。

【0011】

重合体(A)および重合体(B)におけるスルホン酸基含有モノマーの合計含有量が、重合体(A)および重合体(B)のモノマー合計量の0.1～10重量%であることが好ましい。

【0012】

また、本発明は、アクリロニトリル80～97重量%を含む重合体からなり、80℃未満の染色における相対飽和値が0.2以上であるアクリル系収縮繊維に関する。

【0013】

前記アクリル系収縮繊維は、80℃未満で染色後、130℃、5分間の乾熱処理による収縮率が20%以上であることが好ましい。

【発明の効果】**【0014】**

本発明のアクリル系収縮繊維は、低温で染色可能であり、染色後においても高収縮率を有する。したがって、衣料、玩具(ぬいぐるみ等)およびインテリア用等の広範囲に新たな商品企画を可能とするものである。

【発明を実施するための最良の形態】**【0015】**

本発明は、アクリロニトリル80～97重量%、スルホン酸基含有モノマー0～2重量%およびこれらと共重合可能なモノマー3～20重量%からなる重合体(A)50～99重量部、ならびにアクリロニトリル0～89重量%、スルホン酸基含有モノマー1～40重量%およびこれらと共重合可能なモノマー10～99重量%からなる重合体(B)1～50重量部からなり、該重合体(A)と該重合体(B)の合計量が100重量部である染色可能なアクリル系収縮繊維である。

【0016】

重合体(A)において、アクリロニトリルの含有量は80～97重量%であり、85～95重量%がより好ましい。アクリロニトリルの含有量が80重量%未満では、得られる繊維の耐熱性が低くなり、97重量%を超えると、耐熱性が高くなり過ぎ、十分な染色性、収縮率が得られない。

【0017】

重合体(A)におけるスルホン酸含有モノマーとしては、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、イソプレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸またはこれらの金属塩類およびアミン塩類等が好ましく、単独もしくは2種以上混合して用いることができる。重合体(A)におけるスルホン酸含有モノマーの含有量は、得られた繊維にボイドが生じやすいといった観点より、0～2重量%が好ましく、0.5～1.5重量%がより好ましい。

【0018】

重合体(A)におけるその他共重合可能なモノマーとしては、アクリル酸やメタクリル酸およびそれらの低級アルキルエステル、N-またはN, N-アルキル置換したアミノアルキルエステルやグリシジルエステル、アクリルアミドやメタクリルアミドおよびそれらのN-またはN, N-アルキル置換体、アクリル酸、メタクリル酸やイタコン酸等に代表されるカルボキシル基含有ビニル単量体およびそれらのナトリウム、カリウムまたはアン

モニウム塩等のアニオン性ビニル単量体、アクリル酸やメタクリル酸の4級化アミノアルキルエステルをはじめとするカチオン性ビニル単量体、あるいはビニル基含有低級アルキルエーテル、酢酸ビニルに代表されるビニル基含有低級カルボン酸エステル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、臭化ビニリデン等に代表されるハロゲン化ビニルおよびハロゲン化ビニリデン類、さらにはスチレン等が好ましく、これらのモノマーを単独もしくは2種以上混合して用いることができる。重合体(A)におけるその他の共重合可能なモノマーの含有量は3~20重量%であり、5~15重量%がより好ましい。20重量%を超えると得られる繊維の耐熱性が低くなり、3重量%未満では収縮率が得られない。

【0019】

重合体(B)におけるアクリロニトリルの含有量は0~89重量%であり、5~70重量%がより好ましい。89重量%を超えると、耐熱性が高くなり十分な染色性、収縮率が得られない。

【0020】

重合体(B)におけるスルホン酸含有モノマーとしては、重合体(A)におけるスルホン酸含有モノマーとして前記した化合物が用いられる。重合体(B)におけるスルホン酸含有モノマーの含有量は1~40重量%であり、2~30重量%がより好ましい。40重量%を超えると繊維にボイドや膠着が生じ、強度の低下や染色時の溶出が好ましくない。また、1重量%未満では十分な染色性能が得られない。

【0021】

重合体(B)におけるその他共重合可能なモノマーとしては、重合体(A)におけるその他共重合可能なモノマーとして前記した化合物が用いられる。重合体(B)におけるその他共重合可能なモノマーの含有量は10~99重量%であり、20~80重量%がより好ましい。10重量%未満では耐熱性が高くなり過ぎ十分な染色性が得られない。

【0022】

本発明のアクリル収縮繊維は、重合体(A)50~99重量部および重合体(B)1~50重量部からなり、重合体(A)70~95重量部および重合体(B)5~30重量部であることがより好ましい。ただし、重合体(A)および重合体(B)は合計100重量部となるように配合する。重合体(B)が1重量部未満では、十分な染色性が得られず、50重量部を超えると、繊維にボイドや膠着が生じ、強度が低下するので好ましくない。

【0023】

本発明のアクリル系収縮繊維においては、重合体(A)および重合体(B)におけるスルホン酸基含有モノマーの合計含有量が、重合体(A)および重合体(B)のモノマー合計量の0.1~10重量%であることが好ましく、0.2~5重量%であることがより好ましい。0.1重量%未満であると、十分な染色性が得られず、10重量%をこえると、繊維にボイドや膠着が生じ、強度が低下するので好ましくない。

【0024】

本発明における重合体(A)および重合体(B)は、重合開始剤として既知の化合物、例えばパーオキシド系化合物、アゾ系化合物、または各種のレドックス系化合物を用い、乳化重合、懸濁重合、溶液重合等一般的なビニル重合方法により得ることができる。

【0025】

また、重合体(A)および重合体(B)は、有機溶剤、例えばアセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドあるいは無機溶剤、例えば塩化亜鉛、硝酸、ロダン塩等に溶解させて紡糸原液とすることができる。この紡糸原液に、酸化チタンまたは着色用顔料のような無機および/または有機の顔料、防錆、着色紡糸、耐候性等に効果のある安定剤等を紡糸に支障をきたさない限り使用することも可能である。

【0026】

このようにして得られた本発明のアクリル系収縮繊維は低温で染色可能である。染色温度は50~90℃であることが好ましく、60~80℃がより好ましい。染色温度が50℃未満であると、十分に染色することができず、90℃を超えると、染色時に繊維の収縮

が起こり、染色後、乾熱処理による十分な収縮率が得られない。

【0027】

本発明でいう相対飽和値とは、繊維の染色能力の指標であり、繊維を任意の温度で60分間、任意の過飽和濃度のMalachite Greenを用いて浴比1:200(=繊維重量:染液重量)で染色し、飽和染着量を求め、飽和染着量より相対飽和値が求められる。飽和染着量、相対飽和値は下記の式(1)および(2)より求めた。

$$(\text{飽和染着量}) = ((A_o - A) / A_o) \times X \quad (1)$$

A : 染色後の残染浴の吸光度(波長: 618 nm)

A_o : 染色前の染浴の吸光度(波長: 618 nm)

X : Malachite Greenの過飽和濃度(% o m f)

$$(\text{相対飽和値}) = (\text{飽和染着量}) \times 400 / 463 \quad (2)$$

【0028】

本発明のアクリル系収縮繊維は、相対飽和値が0.2以上で淡色の染色が可能となるため、80℃未満の染色における相対飽和値が0.2以上であることが好ましい。さらには、相対飽和値が0.8以上で淡色から濃色、さらには黒色まで染色可能となるため、相対飽和は0.8以上がより好ましい。

【0029】

なお、染色堅牢性、発色性および経済性の点からカチオン染料を用いて染色を行なうことが好ましい。カチオン染料としては従来公知のものが使用でき、とくに限定されるものではない。たとえば、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製のMaxilonシリーズや保土ヶ谷(株)製のCathilonシリーズ等があげられる。また、カチオン染料の使用量はとくに限定されるものではないが、前記染色温度範囲においては、アクリル系収縮繊維100重量部に対して0.1~3.0重量部が現実性も含め好ましい。染色促進剤はとくに必要ないが、従来公知の染色促進剤を公知技術例に沿って使用しても良い。染色機についても、従来のもので使用することができる。

【0030】

本発明のアクリル系収縮繊維は、染色工程を経たのち、パイル加工におけるテンター工程で乾熱処理され収縮する。このときの繊維の収縮率は下記式(3)により求められる。

$$\text{染色後収縮率}(\%) = ((L_{do} - L_d) / L_{do}) \times 100 \quad (3)$$

L_d : 染色後(乾熱処理前)の繊維の長さ

L_{do} : 乾熱処理後の繊維の長さ

【0031】

なお、テンター工程は乾熱130℃前後であるため、収縮率は均熱オープンを用い130℃で5分間乾熱処理して測定する。

【0032】

本発明のアクリル系収縮繊維の130℃、5分間の乾熱処理による収縮率は20%以上であることが好ましく、25%以上であることがより好ましい。収縮率が20%未満になると、パイル布帛に加工した時、非収縮原綿との段差が小さくなるため、段差が強調されず、天然調または、意匠性のある外観特性をもつパイル布帛が得られない。

【0033】

本発明のアクリル系収縮繊維は、常法の湿式あるいは乾式の紡糸法でノズルより紡出し、延伸、乾燥を行う。また必要に応じさらに延伸、熱処理を行ってもよい。さらに、得られた繊維を70~140℃で1.3~4.0倍に延伸して収縮繊維を得ることができる。

【0034】

本発明のアクリル系収縮繊維は、低温で染色可能であり、染色後においても高収縮率を有する。したがって、衣料、玩具(ぬいぐるみ等)およびインテリア用等の広範囲に色相のバリエーションに富んだ新たな商品企画を可能とするものである。

【実施例】

【0035】

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明は何等これらに限定される

ものではない。なお、実施例中の「部」および「%」は特記しない限りそれぞれ重量部および重量%を意味する。

【0036】

製造例 1

内容積 20 L の耐圧重合反応装置に、ジメチルホルムアミド (DMF) 233 部、アクリロニトリル (AN) 90 部、アクリル酸メチル (MA) 9.5 部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム (以下 SAM と記す) 0.5 部を投入し、窒素置換した。重合機内温度を 65℃ に調整し、開始剤として 2,2-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル) (AIVN) 0.5 部を投入し重合を開始した。途中、AIVN 1.0 部を追加しながら 2 時間重合し、その後 70℃ に昇温して 10 時間重合させ、重合体 (A) (AN/MA/SAM=90/9.5/0.5 (重量比)) の 30% 溶液を得た。

【0037】

次に、内容積 5 L の耐圧重合反応装置に DMF 233 部、AN 40 部、MA 50 部、SAM 10 部を投入し、窒素置換した。重合機内温度を 65℃ に調整し、開始剤として AIVN 0.5 部を投入し重合を開始した。途中、AIVN 1.0 部を追加しながら 2 時間重合し、その後 70℃ に昇温して 2 時間重合させ重合体 (B) (AN/MA/SAM=40/50/10) の濃度 30% 溶液を得た。

【0038】

重合体の重量比が重合体 (A) : 重合体 (B) = 90 : 10 の比率になるように混合した溶液を紡糸原液とし、紡糸原液を 0.08 mm ϕ 、8500 孔の口金を通して 25℃、30% の DMF 水溶液中に吐出し、さらに 25℃、20% DMF 水溶液中で 2.0 倍に延伸した後 60℃ で水洗した。ついで 130℃ で乾燥、さらに 105℃ で 1.8 倍に延伸した 4.4 d t e x の延伸糸 (収縮繊維) を得た。

【0039】

製造例 2 ~ 19

表 1 に示す重合体 (A) の組成、重合体 (B) の組成、および両者の混合比の紡糸原液を製造例 1 と同様の方法により製造して紡糸を行ない、延伸糸を得た。

【0040】

【表 1】

表 1

製造例 番号	重合体 (A) の組成 (重量比)			重合体 (B) の組成 (重量比)			重合体 (A) および (B) の混合比 (重量比)		重合体 全体の SAM率 (重量%)
	AN	MA	SAM	AN	MA	SAM	(A)	(B)	
1	90	9.5	0.5	40	50	10	90	10	1.45
2	90	9.5	0.5	40	59	1	60	40	0.70
3	90	9.5	0.5	40	58	2	70	30	0.95
4	90	9.5	0.5	40	30	30	96	4	1.68
5	90	9.5	0.5	40	30	30	98	2	1.09
6	90	9.5	0.5	40	55	5	80	20	1.40
7	90	9.5	0.5	0	90	10	90	10	1.45
8	90	9.5	0.5	80	10	10	90	10	1.45
9	90	9.5	0.5	—	—	—	100	0	0.50
10	90	9.5	0.5	40	60	—	50	50	0.50
11	90	10	—	40	50	10	90	10	1.00
12	90	10	—	—	—	—	100	0	0.00
13	90	9	1	40	50	10	90	10	1.90
14	90	9	1	—	—	—	100	0	1.00
15	80	19.5	0.5	40	50	10	90	10	1.45
16	80	19.5	0.5	—	—	—	100	0	0.50
17	95	4.5	0.5	40	50	10	90	10	1.45
18	95	4.5	0.5	—	—	—	100	0	0.50

【0041】

実施例 1～12 および比較例 1～14

2.5% omf の Malachite Green 染浴 200 cc に対して、酢酸と酢酸ナトリウムをそれぞれ 0.05 g/L、0.02 g/L となるように加え、pH を 3～4 に調整した。製造例 1～18 で得られた収縮繊維 1 g を、この染浴によりそれぞれ表 2 に記載の温度で 60 分間染色し、そのときの相対飽和値、染色後収縮率を測定した。結果を表 2 に示す。

【0042】

【表 2】

表 2

実施例番号	使用した繊維	染色温度 (℃)	相対飽和値	染色後収縮率 (%)
実施例 1	製造例 1	70	0.8	26
2	製造例 2	70	0.2	25
3	製造例 3	70	1.0	20
4	製造例 4	70	0.6	27
5	製造例 5	70	1.2	26
6	製造例 6	70	0.7	27
7	製造例 7	70	0.9	27
8	製造例 8	70	0.7	26
9	製造例 11	70	0.7	26
10	製造例 13	70	1.0	26
11	製造例 15	70	0.9	27
12	製造例 17	70	0.8	26
比較例 1	製造例 9	70	0.0	28
2	製造例 9	80	0.2	15
3	製造例 9	90	0.4	3
4	製造例 10	60	0.0	20
5	製造例 10	70	0.1	18
6	製造例 10	80	0.3	10
7	製造例 12	70	0.0	30
8	製造例 12	80	0.1	15
9	製造例 14	70	0.0	28
10	製造例 14	80	0.4	15
11	製造例 16	70	0.0	27
12	製造例 16	80	0.2	14
13	製造例 18	70	0.0	27
14	製造例 18	80	0.1	14

【0043】

実施例 1～12 では、いずれの繊維も十分な染色性能と染色後収縮率を示した。一方、比較例 1～14 では、染色性と染色後収縮性の両方を満足するのは困難であった。なお、比較例 7～14 では、重合体 (A) における SAM または AN の比率が変化しても傾向はほとんど変わらなかった。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】低温で染色可能であり、染色後においても高収縮率を有するアクリル系収縮繊維を得る。

【解決手段】アクリロニトリル 8 0 ～ 9 7 重量%、スルホン酸基含有モノマー 0 ～ 2 重量%およびこれらと共重合可能なモノマー 3 ～ 2 0 重量%からなる重合体 (A) 5 0 ～ 9 9 重量部、ならびにアクリロニトリル 0 ～ 8 9 重量%、スルホン酸基含有モノマー 1 ～ 4 0 重量%およびこれらと共重合可能なモノマー 1 0 ～ 9 9 重量%からなる重合体 (B) 1 ～ 5 0 重量部からなり、該重合体 (A) と該重合体 (B) の合計量が 1 0 0 重量部である染色可能なアクリル系収縮繊維である。

【選択図】なし

特願 2 0 0 3 - 4 3 5 4 6 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 0 9 4 1]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 7 日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号
氏 名 鐘淵化学工業株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 4 年 9 月 1 日
[変更理由] 名称変更
住 所 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号
氏 名 株式会社カネカ